

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
MEDICINSKI FAKULTET**

Anita Galijot

**Opasnosti za zdravlje pod utjecajem
pesticida u gradskom okolišu**

DIPLOMSKI RAD



Zagreb, 2015.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Katedri za zdravstvenu ekologiju i medicinu rada Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc.dr.sc. Iskre Alexandre Nole i predan je na ocjenu u akademskoj godini 2014/2015.

Sadržaj

1. Sažetak	
2. Summary	
3. Pesticidi.....	1
3.1. Podjela pesticida	2
3.2. Primjena pesticida	5
3.3. Razgradnja pesticida	8
4. Sistematizacija pesticida i njihov utjecaj na zdravlje	10
4.1 Insekticidi	11
4.1.1. Klorirani insekticidi	11
4.1.2. Organofosforni insekticidi	15
4.1.3. Karbamati	19
4.1.4. Piretrini i sintetski piretrini	20
4.2. Fungicidi	22
4.3. Herbicidi	24
5. Gradski okoliš, pesticidi i zdravlje	26
6. Zaključak	28
7. Zahvale	29
8. Literatura	30
9. Životopis	33

1. Sažetak

Opasnosti za zdravlje pod utjecajem pesticida u gradskom okolišu

Anita Galijot

Pesticidi su kemijske ili biološke tvari namijenjene sprječavanju, ograničavanju ili uništavanju različitih oblika štetočina, korova i bolesti posebno za povećanje prinosa hrane. Neizbježan su pratilac čovjeka u gradskom okolišu.

Postoji mnogo vrsta pesticida koji mogu uzrokovati različite poremećaje zdravlja. Ljudi su izloženi pri održavanju travnatih i cvjetnih površina, zaštiti biljaka od štetočina, čišćenju domova i njezi kućnih ljubimaca. Opasnosti za zdravlje ovise o učestalosti izloženosti pesticidu, načinu ulaska u ljudsko tijelo, njegovoj otrovnosti, načinu primjene, temperaturi okoline kod primjene i nepridržavanju uputa pri korištenju.

U ovom radu opisani su utjecaji pesticida – kloriranih ugljikovodika, organofosforinih insekticida, karbamata i ostalih spojeva kojima su ljudi u gradu svakodnevno izloženi.

Ključne riječi: gradski okoliš, opasnosti za zdravlje, pesticidi

2. Summary

Health hazards under the influence of pesticides in local environment

Anita Galijot

Pesticides are chemical or biological substances used for the prevention, restriction or destruction of different types of organisms to control pests, weeds and diseases in particular to increase the yield of food. They are inevitable companion of the humans in the urban environment.

There are many types of pesticides that may cause various health disorders. People are exposed when maintain grass and floral areas; protect plants from pests, during cleaning homes and care of pets. Health hazards depend on the frequency of exposure to pesticides, the mode of entry into the human body, its toxicity, the mode of application, the ambient temperature in the application and failure to comply with usage.

This paper describes the effects of pesticides - chlorinated hydrocarbons, organophosphorus pesticides, carbamates and other compounds, to which humans are daily exposed in urban environment.

Key words: health hazards, pesticides, urban environment

3.Pesticidi

Pod pojmom pesticid označavaju se kemijske ili biološke tvari namijenjene sprječavanju ili ograničenju djelovanja ili za uništavanje raznolikih vrsta štetočina, korova i bolesti koji ugrožavaju zdravlje čovjeka i uništavaju njegova dobra. Pod štetnosti se prvenstveno misli na ekonomsku štetu za čovjeka sa smanjenjem prinosa ili količine i kvalitete dobivene hrane. Uporaba samih pesticida poznata je mnogo ranije nego što je počela njihova industrijska proizvodnja i primjena (Cigula & Žuškin 2001). Nakon prvog korištenje sintetičkog pesticida sredinom 20.-tog stoljeća, njihova proizvodnja i uporaba je u stalnom porastu te postaju neizbježan pratilac modernog čovjeka radi čega su donesene dvije važne konvencije: Stokholmska i Roterdamska. Roterdamska konvencija je donesena 1998. godine s ciljem promicanja i odgovornosti na međunarodnom tržištu opasnim kemikalijama i pesticidima radi zaštite okoliša i ljudskog zdravlja te njihovog ekološkog korištenja. Stokholmska konvencija je usvojena 2001. godine i orijentirana je na sprječavanje i smanjenje ispuštanja postojećih organskih onečišćivača, POO ("persistent organic pollutants"), na ukidanje njihove proizvodnje, korištenja, uvoza i izvoza na svjetskoj razini koje treba ispunjavati svaka zemlja potpisnica (Kipčić 2010). Od 90-tih godina prošlog stoljeća, ne razvijaju se nove kemijske skupine spojeva nego se modificiraju aktivne tvari postojećih pesticidnih pripravaka kako bi se povećala njihova selektivnost, a samim time smanjilo opterećenje okoliša i potencijalni rizik za ljudsko zdravlje. Iako se uporaba pesticida veže isključivo za agrikulturna područja, uporaba je sve učestalija i prisutnija i u kućanstvima te područjima u gradskim sredinama. Posebno ubrzan rast se bilježi u zemljama u razvoju koje koriste oko 25% ukupno proizvedenih svjetskih pesticida kod kojih se

bilježi najveća smrtnost radi intenzivnog i nesigurnog korištenja (WHO 2010; Pesticides 2015).

Prednosti pesticida:

- zaštita bilja
- konzerviranje hrane
- očuvanje materijala
- kontrola bolesti.

Nedostatci pesticida:

- otrovnost za ljude
- utjecaj na okoliš i ekosistem (Pesticides 2015).

3.1. Podjela pesticida

Kao osnova podjele pesticida uzimaju se u obzir različita obilježja kao što su vrsta organizama na koje pesticidi djeluju, kemijska struktura djelatne tvari, način na koji se ostvaruje određeno pesticidno djelovanje, otrovnosti za čovjeka, te oblik samog preparata.

Prema ciljanim organizmima kojima su namijenjeni, pesticidi se dijele na:

- insekticide – za kontrolu insekata
- fungicide – za kontrolu gljivičnih oboljenja
- herbicide – za kontrolu korova
- karicide – za kontrolu grinja

- nematocide – za kontrolu glista i crva
- muluskicide – za kontrolu mekušaca
- limacide – za suzbijanje puževa
- rodenticide – za kontrolu glodavaca
- regulatore rasta i fiziotrope
- repelente – za odbijanje razne divljači i ptica(Cigula & Žuškin 2001; Kipčić 2010).

Prema kemijskome sastavu, pesticidi se dijele na:

- klorirane ugljikovodike
- organofosforne spojeve
- karbamate
- sintetske piretroide
- tiazine
- neonikotinoide
- derivate feniluree
- sumporna sredstva
- bakrena sredstva
- dinitroaniline
- kloracetanide
- dipiridile
- imidazolinon.

Prema akutnoj otrovnosti, pesticidi se dijele na:

- krajnje opasne
- visoko opasne
- umjereno opasne
- slabo opasne
- bez rizika (WHO 2010).

Sa zdravstvenog stajališta, važno je razvrstavanje pesticida u skupine akutne otrovnosti na osnovi srednje LD_{50} vrijednosti pokusnih životinja, najčešće štakora. Sama oznaka LD_{50} odnosi se na toksičnu dozu tvari koja je smrtonosna za 50% izložene populacije životinja. Sama otrovnost ovisi o agregatnom stanju i načinu ulaska aktivne tvari pesticida u organizam. Bitno je napomenuti da je LD_{50} samo orijentacijski, a ne stvarni pokazatelj otrovnosti opasnosti od pesticida (Cigula & Žuškin 2001).

Prema načinu djelovanja, pesticidi se mogu podijeliti na:

- sistematike
- nesistematike.

Nakon primjene, sistemski pesticidi se mogu širiti na različita mjesta od mjesta primjene. Kod aplikacije na korijen biljke, šire se cijelom biljkom i uništavaju insekte koji sišu sokove tretirane biljke, dok kod čovjeka, organizmom se šire krvlju. Različiti od sistemika su nesistemski pesticidi koji djeluju samo na mjestu aplikacije tj. djeluju kontaktno (Kipčić 2010).

Posebna skupina pesticida su biopesticidi. Biopesticidise dobivaju iz prirodnih materijala kao što su biljke, životinje i neki minerali. Unutar skupine razlikuju se

mikrobiološki biopesticidi kao što su bakterije, virusi, gljivice, alge, protozoi, inkorporirani zaštitni agensi (PIPa = Plant Incorporated Protectants), spojevi koje proizvodi sama genetski modificirana biljka te biokemijski pesticidi koji su prirodni netoksični spojevi pesticidnog djelovanja kao što su feromoni. Prednost samih biopesticida je niska otrovnost na ne ciljane organizme, djelotvornost i u malim količinama i brza razgradivost. Radi svoga sastava jer je riječ o živim sustavima koji su ograničeni vremenom trajanja i nakon nekog vremena ugibaju, specifični su, imaju uzak spektar djelovanja i skupi su (Kipčić 2010; Biopesticidi 2015).

3.2. Primjena pesticida

Primjenu pesticidnih pripravaka nalazimo u mnogim sferama ljudske djelatnosti od kojih najveći udio nalazimo u poljoprivredi u obliku sredstava za zaštitu biljaka. Ostali dio pripravaka odnosi se na proizvodnju i pohranjivanje ljudske i životinjske hrane te zaštitu industrijskog i ukrasnog bilja u gradskom okolišu posebno za održavanje zelenih i cvjetnih površina (stabala, livada, parkova), željezničkih i cestovnih prometnica, zračnih luka, sportskih terena. Osim za održavanje vanjskih prostora gdje je važno suzbiti razmnožavanje određenih vektora koji predstavljaju važan javnozdravstveni problem u nekim zemljama svijeta u obliku dezinsekcije i deratizacije, pripravci se u povećanoj količini koriste i u stambenom okolišu za zaštitu od nametnika u stanovima, na sobnom bilju te kućnim ljubimcima (Racke et al.1993; Pesticides in indoor air of homes 2011).Pripravci koji se koriste sastoje se od dviju glavnih sastavnica: aktivne djelatne tvari koja je kemijski spoj ili više njih pesticidnog djelovanja i nosača za koji je ta djelatna tvar vezana. Kao nosač se koriste vapno,

gips, talk, silikati, ksilen, butil alkohol, voda te razna ulja koja nemaju djelovanje djelatne tvari. Nesmiye sa zanemariti činjenica da i nosači mogu biti štetni za zdravlje ako pripadaju skupini različitih organskih otapala (Cigula & Žuškin 2001). Pesticidni pripravci se mogu pronaći u obliku tekućina, gelova, pasti, granula, praškova, kreda, peleta, mamaca, kristala, raznih emulzija i suspenzija. Važno je uzeti u obzir koncentraciju i prezentaciju formulacije proizvoda jer toksični učinci ovise o fizičkom stanju proizvoda i o karakteristikama samog otapala i drugih tvari koje su sadržane u preparatu. Aktivna tvar može biti razrijeđena ili nerazrijeđena tj. koncentrirana. Koncentrirane otopine su mnogo opasnije nego razrijeđene, kao i mamci koji se koriste, a najčešće su šareni, slatka okusa i atraktivna mirisa te mogu biti u dohvatu djece koja ih mogu nenamjerno progutati te izazvati razne zdravstvene poteškoće (Pesticides 2008; WHO 2010).

Danas sa procjenjuje da postoji oko 1000 aktivnih tvari koje su se koristile ili se još uvijek koriste prvenstveno u zaštiti bilja, od čega ih je unutar zemalja EU više od 850. Ako je koncentracija aktivne komponente manja od 2%, što je općenito slučaj s pesticidima koji se koriste u kućanstvima, otrovnost za ljudsko zdravlje se javlja radi otapala kao što su parafin ili kerozin, a ne zbog same aktivne tvari. Pesticidi se skladište u razna pakiranja kao što su staklene, plastične i metalne tikvice, boce, bubnjeve, kao zamke, plastične ili papirnate vrećice (Kipčić 2010; Pesticides 2015). Pesticidi se primjenjuju na različite načine, neposredno kao pripravak koji je u originalnom obliku ili nakon postupka prije same uporabe i primjene kao što je močenje, otapanje ili razrjeđivanje. Možemo ih zaprašivati, raspršivati, prskati, premazivati, zadimljivati ili zamagljivati. Posebnu skupinu čine sredstva za zaprašivanje (fumigati) koji djeluju u plinovitom obliku iako su u originalnom pakiranju kao tekući ili kruti pripravci. Fumigacija je metoda kontrole štetočina koja nakon

primjene u potpunoj količini pada na područje s ciljem dezinsekcije ili uništenja nametnika (Urban pesticides 2015).

Posljedica velike mogućnosti primjene je pronalazak pesticida u svakodnevnom okolišu čovjeka. Najrasprostranjenija uporaba je u tretiranju nasada hrane radi čega su utvrđene i najveće dopuštene količine unosa pesticida kod kojih nema uočenih toksikoloških učinaka na zdravlje ljudi (NOAEL – no observed adverse effect level, razina bez opaženog zdravstvenog učinka) (Knežević & Serdar 2011). Sve je veća uporaba u kućanstvima i vrtovima u obliku insekticida, u sanitaciji prostora škola, ureda, bolnica i drugih institucija, u kontroli općeg zdravlja pučanstva u zatvorenim i otvorenim prostorima, u parkovima i gradskom okolišu za kontrolu vektora i prijenosnika raznih bolesti kao što su malarija, Chagasova bolest, Denge, u tretiranju osobnih ljudskih infestacija svrabom ili ušima te u veterinarskom obavljanju posla za tretiranje napadnutih životinja muhama ili krpeljima (Pesticides 2008).

Pesticidi imaju različitu raspodjelu i zaostajanje u okolišu bez obzira dali su upotrijebljeni u istom trenutku kroz vodu, tlo ili zrak. To nas treba navesti na opreznije razumijevanje akutnog i kroničnog izlaganja čovjeka onečišćenom izvoru (voda, tlo, zrak) (Pesticides in indoor air of homes 2011). Nakon primjene pesticida izravno na ciljanog štetnika, neposredno su zahvaćeni nasadi, organizmi tla, a moguće i ljudi i divlje životinje u neposrednom okružju. Dio primijenjenog pesticidnog pripravka nalazimo u zraku i površinskim vodama, moguće procjeđivanje u podzemne vode kod primjene na biljke i životinje te promijenjenog u zraku. Nalazimo ga i odloženog u ljudima, životinjama i biljkama (Pesticides 2008; Malaj et al. 2014).

3.3. Razgradnja pesticida

Danas se zna da su pesticidi najveći izvor onečišćenja okoliša. Kao posljedica, onečišćeni su voda, tlo i zrak.

Pesticidi koji su dospjeli u okoliš nakon primjene mogu se razgraditi na više načina:

- fotokemijski
- katalitički
- mikrobiološki.

Većina primijenjenih pesticida podliježe fotokemijskoj razgradnji kada se izlažu svjetlosti jer apsorbiraju vidljivu ili UV-svjetlost. U okolišu do te pojave dolazi samo u površinskom sloju tla. Kod katalitičke razgradnje pesticida dolazi do reakcija redukcije, oksidacije, hidrolize i izomerizacije spojeva uz organske i anorganske sastavnice u tlu. Mikroorganizmi prisutni u okolišu mogu razgrađivati pesticide, ali taj je proces najčešće vrlo spor.

Neki od mikroorganizamakoji mogu razgrađivati pesticide su:

- *Aerobacter aerogenes*,
- *Escherichia Coli*,
- *Proteus*,
- *Clostridium*,
- *Pseudomonas fluorescens*,
- *Streptomyces*,
- *Aspergillus flavus*.

Oni pesticide (npr. DDT, lindan, heptaklor, klordan) razgrađuju reduktivnom dekloracijom i dehidrokloriranjem.

Ostale skupinemi­kroorganizama su:

- *Arthrobacter*,
- *Streptomyces*,
- *Flavobacterium*,
- *Pseudomonas*,
- *Nocardia*,
- *Trichoderma viride*,

Čiji put razgradnje pesticida (npr. Diazinon, Parathion, Malathion, Karbaryl, Karbofuran) se odvija preko hidrolize alkilnih i arilnih veza, reduktivnom transformacijom i reduktivnim demetiliranjem (Zaštita okoliša 2015).

4. Sistematizacija pesticida i glavni utjecaji na zdravlje

Veliki je broj čimbenika o kojima ovisi moguća opasnost pesticida na zdravlje stanovništva, posebno gradskog. Čimbenici mogu biti uzrokovani svojstvima pesticida, stupnjevima u njihovoj proizvodnji pa sve do primjene te sa gledišta tehničke provedbe i zakonske regulative povezane sa prometom pesticida kao otrovom (Kipčić 2010). Prvenstveno treba spomenuti količinu unesenog pesticida te učestalost izlaganja, tj. dali je bilo jednokratno ili višekratno izlaganje pesticidu. Važan je i put ulaska u organizam, tj. dali je ulaz bio preko kože, respiratornim sustavom, probavnim sustavom ili kombinirano te vrijeme izloženosti.

Kao važno obilježje pesticida je njegova otrovnost za čovjeka radi mogućeg akutnog ili kroničnog učinka te davanja odgovarajućeg protuotrova. Važan je i oblik samoga upotrijebljenog pripravka i njegovo agregatno stanje radi brzine primjene tj. dali se pripravak primjenjuje neposredno ili nakon određenog postupka. Sama otrovnost se može još više i povećati čistoćom sadržaja ili raznim kemijskim nečistoćama djelatne tvari pripravka ili drugih kemijskih tvari koje mogu nastati u procesu proizvodnje, u skladištenju ili prilikom nepropisnog rukovanja. Samu temperaturu okoliša nesmije se zanemariti jer povećana temperatura prostora u kojoj se provode postupci pripreme pesticida pridonose povećavanju hlapljivosti samog pripravka i time ubrzani ulazak u organizam čovjeka putem kože ili respiratornog sustava. U novije vrijeme se velika važnost pridodaje boljem poznavanju i pridržavanju naputaka o mogućoj opasnosti pripravaka s kojim se radi kao i o čovjekovim zaštitnim mjerama (Cigula & Žuškin 2001).

4.1. Insekticidi

Jedna od najbrojnijih skupina pesticida koji se koriste uz herbicide i fungicide su insekticidi. Prema kemijskoj strukturi pripadaju različitim skupinama koje karakteriziraju mnoga zajednička svojstva posebno kada se govori o otrovnosti. Osim već navedenih najbrojnijih skupina u insekticide se ubrajaju antibiotski, botanički, diamidni, dinitrofenolni i anorganski insekticidi te fumiganti. U organizam mogu ući na sva tri načina: inhalacijom, ingestijom ili preko kože. Zbog topljivosti u mastima, njihova otapala pospješuju apsorpciju kroz kožu, dok neki mogu prodrijeti kroz kožu i kada su u obliku praška (Urban pesticides 2015).

4.1.1. Klorirani insekticidi

Iako je njihova uporaba danas gotovo u potpunosti napuštena, klorirani insekticidi su imali veliki značaj u prošlosti. Radi stabilne strukture kloriranog prstena, jako su perzistentni u okolišu te imaju mogućnost ugradnje u hranidbeni lanac i unosa u ljudski organizam te narušavanja cjelokupnog ekosistema. Zbog svoje topljivosti u mastima posjeduju afinitet za masti u organima gdje se mogu odlagati u velikim koncentracijama bez vidljivih posljedica. Neki od kloriranih insekticida su: DDT (diklordifeniltrikloretan), HCH (heksaklorcikloheksan, alfa, beta i delta izomeri), Lindan (gama izomer HCH), Aldrin, Dieldrin, Eldrin, Klordan, Toksofen, Heptaklor i drugi (Bertić Stahuljak 1999; Kipčić 2010).

Klorirani insekticidi su se koristili tijekom 20.-tog stoljeća u borbi protiv malarije, tifusa, zaštiti povrća i voća, zaštiti stoke, komunalnoj higijeni te suzbijanju miševa i voluharica u gradskom području te su proglašeni globalnim onečišćivačima

okoliša. Danas nalazimo insekticide u gradskim potocima, gradskim podzemnim vodama koje služe kao izvor vode za piće, većinom kao posljedicu njihovog korištenja u održavanju kuća, vrtova, parkova i komercijalnog korištenja (What are urban pesticides 2015). Njihova česta uporaba trebala bi nam povećati zabrinutost jer su pronađeni njihovi ostatci i u raznom biološkom materijalu neciljnih organizama kao što su ljudsko masno tkivo i majčino mlijeko, kosa, tkivima tih životinja, ribi, mlijeku, jajima i namirnicama koje se primarno smatraju glavnim izvorom čovjekove izloženosti. Pronalazak u uzorcima kose mogao bi služiti kao marker njihovoj prijašnjoj izloženosti (Smith-Baker & Saleh 2011). Iako su u svim mjerenim uzorcima masene koncentracije mjerenih insekticida bile daleko ispod MDK po hrvatskom pravilniku prema preporukama SZO, postaju ozbiljna prijetnja zdravlju ljudi zbog svoje toksičnosti (Marjanović-Rajčić & Senta 2008).

Pesticidi se nalaze među kemijskim tvarima koji djeluju kao endokrini disruptori tj. prekidači. Mogu mijenjati (ometati ili prekidati) fiziološko djelovanje hormona i cijeli hormonski sustav te tako negativno utjecati na zdravlje čovjeka i prirode. Ovi učinci su najčešće ireverzibilni i postaju vidljivi tek u kasnijim godinama života razvojem određenih poremećaja i bolesti. Izravno djeluju na funkcije endokrinih žlijezda, njihovih hormona i receptora izazivajući negativne promjene posebno na reproduktivne funkcije. Posebno zabrinjava činjenica što brojni endokrini disruptori negativno utječu na reproduktivni sustav milijuna žena i očituju se sindromom policističnih jajnika, endometrioza, razvojem benignih i malignih tumora reproduktivnih organa, problemima s plodnošću, problematičnim trudnoćama, prijevremenim porođima, neplodnosti, smanjenom porođnom težinom novorođenčadi i prijevremenim nastupom puberteta. Jednako utječu i na reproduktivno zdravlje

muškaraca izazivajućikongenitalni kriptorhizam, lošu kvalitetu spermija, hipospadiju, smanjenu količinu testosterona i neplodnost (Endokrini disruptori 2015).

U trenutcima gladovanja ili dijete te kod naglog metaboličkog iskorištavanja tjelesnih masti doći će do mobilizacije odloženih insekticida koji mogu izazvati simptome trovanja, prvo akutnog što je rijetkost (nesreće ili zlorporabe) te češćeg kroničnog otrovanja kloriranim insekticidima (Urban pesticides 2015).

Svi klorirani ugljikovodici su stimulatori središnjeg živčanog sustava i uzrokuju grčeve epileptičnog karaktera. Ovisno o duljini izloženosti i količini otrova koji prode u organizam, već nakon nekoliko minuta ili sati (do 24 sata) javljaju se simptomi akutnog otrovanja u obliku smušenosti, vrtoglavice, glavobolje, razdražljivosti, dezorijentiranosti, slabosti, trncima, grčevima, nesvjesticom, mučninom, proljevom, povraćanjem, pojačanim izlučivanjem sline kao rezultat primarnog toksičnog učinka pesticida na membrane aksona motornih i senzornih vlakana perifernih živaca i središnjeg živčanog sustava koji se očituje ekscitacijom cijelog živčanog sustava (Bertić Stahuljak 1999). Posljedica izloženosti su promjene ponašanja, poremećaj ravnoteže i osjetilnih funkcija. Induciraju i mikrosomalne enzime te pojačavaju aktivnost alkalne fosfataze te mogu uzrokovati oštećenje jetre i bubrega. Izazivaju i kardiovaskularne smetnje: poremećeni srčani ritam, dispneju, povećani srčani volumen te dovode do poremećaja kao što su trombocitopenija, anemija i agranulocitoza. Pri velikoj dozi spoja, može doći do smrti radi zatajenja centra za disanje. Samo kronično otrovanje nastaje nakon dužeg izlaganja malim količinama otrova. Klinička slika slična je kao kod akutnog otrovanja samo je blažeg oblika. Može završiti ozdravljenjem bez oštećenja središnjeg živčanog sustava.

Za kronično trovanje, karakteristična su oštećenja bubrega i jetre. Jedno od važnih subletalnih djelovanja je njihovo estrogeno i antiestrogeno djelovanje, gdje se

isticao DDT koji je nalik molekuli sintetičkog nesteroidnog estrogena dietilsilbestrol (DES)(Kipčić 2010). Pesticid se veže za receptore estradiola u materničnom tkivu gdje potiče sintezu proteina, promjenu u epitelu endometrija, inhibiciju lučenja žutog tijela u hipofizi i aktivaciju mikrosomatske enzimatske razgradnje estradiola. Kao posljedica javlja se stimulacija tkiva rodnice i maternice, prijevremeno otvaranje rodnice, brži rast uterusa i brže i ranije spolno sazrijevanje. Toksični spojevi lako prelaze krvnu barijeru placente te također mogu toksično djelovati na nošeni plod. Izlučuju se i putem majčina mlijeka te i na taj način hranjenjem, mogu štetno djelovati na razvoj dječjeg organizma (Urban pesticides 2015). Djeluju i kao imunomodulatori, slabe humoralnu i celularnu imunost snižavanjem globulinske frakcije krvnih bjelančevina. Smanjuju koncentraciju IgG, povećavaju koncentraciju IgM te umanjuju metaboličku aktivnost limfocita. Specifičnog antidota za klorirane insekticide nema kao što još uvijek nije razjašnjen u potpunosti mehanizam njihova djelovanja. Liječenje se provodi simptomatski (Bertić Stahuljak 1999).

Važno je osigurati i održavati prohodnost dišnog puta te protiv grčeva i nemira dati barbiturate. Ako je do otrovanja došlo preko kože, odmah odjeću skinuti, a kožu temeljito oprati vodom i sapunom. Kod ingestije, odmah isprati želudac i dati aktivan ugljen. Klorirani insekticidi su još 60-tih i 70-tih godina 20.-tog stoljeća zabranjeni u zemljama razvijenog svijeta. Zakon o potvrđivanju Stokholmske konvencije u Hrvatskoj je prihvaćen 2006. godine te se ne koristi niti jedna aktivna tvar u sredstvima za zaštitu bilja koja je uvrštena na popis onečišćivača ni Roterdamske ni Stokholmske deklaracije (Kipčić 2010).

4.1.2. Organofosforni insekticidi

Organofosforni spojevi čine jako veliku skupinu aktivnih insekticida te 90% svih pesticida koji se proizvode su organski spojevi (WHO2010). Svi preparati ove skupine derivati su fosforne kiseline. Najčešće dolaze u obliku tekućina, rjeđe kao krute tvari. Iako nemaju hidrofilnu skupinu, slabo su topljivi u vodi, ali dovoljno da bi otopinu učinili toksičnom. Dobro se otapaju u organskim otapalima, posebno u ljudskim mastima što im omogućava lako prodiranje kroz intaktnu kožu, posebno kožu ruku i preko dječjih igrački na kojima su dokazani (Lu et al. 2004). Brzo se resorbiraju ingestijom i inhalacijom. Kemijski su manje stabilni od kloriranih insekticida, biorazgradivi su i nisu bioakumulativni. Važna osobina im je da se pri vrijednostima pH iznad 7 brzo razlažu na neotrovne spojeve (Bertić Stahuljak 1999). Imaju ekološke prednosti prilikom uporabe ispred kloriranih insekticida kao što su: brzo raspadanje u alkalnoj sredini (uglavnom na netoksične spojeve), kratko zadržavanje na biljkama te brzo nestajanje iz onečišćenih proizvoda. Organofosforni pesticidi se metaboliziraju na oksone (aktivne metabolite), specifične inaktivne metabolite i nespecifične metabolite kao što je DAP (diakrilfosfat) koji služi kao biomarker okolišne izloženosti bilo kojem od organofosfatnih pesticida (Kipčić 2010).

Danas nam je poznato više od 100 organofosfornih insekticida kao što su: paration, kao najmoćniji predstavnik s najširim spektrom djelovanja koji se zbog velike otrovnosti uglavnom više ne primjenjuje; paration-metil; malation; diazinon koji je stabilan u alkalnoj sredini; dimetoat; forat; fosfamidon; fosdrin; diklorvos; klortion; tionazin i ostali. Većina organofosfatnih spojeva se upotrebljavaju kao insekticidi iako neki pokazuju fungicidna i herbicidna svojstva. Organofosforni insekticidi su otkriveni 1935.godine kada se utvrdilo njihovo fiziološko djelovanje. Najveće zanimanje, proizvodnja i njihovo korištenje je bilo pred II. svjetski rat kada su neki od

organofosfornih spojeva trebali biti korišteni kao živčano-paralitični bojni otrovi. Glavne prednosti njihove uporabe su: visoka insekticidna aktivnost, širok spektar djelovanja na nametnike, niska perzistentnost, niža doza na jedinicu tretirane gradske površine, brz metabolizam u kralježnjacima, odsustvo nakupljanja u tkivima, niska kronična toksičnost i brzo djelovanje na biljne nametnike nakon uporabe (Kipčić 2010; WHO 2010).

Učinci otrovanja organofosfornim spojevima se mogu razvrstati u 3 skupine:

1. muskarinski
2. nikotinski
3. centralni.

Muskarinski učinci nastaju radi stimulacije parasimpatikusa i očituju se mučninom, povraćanjem, abdominalnim grčevima, proljevom, anoreksijom, bronhorejom, bronhokonstrikcijom, smetnjama vida, miozom, bradikardijom, znojenjem i salivacijom. Kod podražaja nikotinskih receptora dolazi do stimuliranja, a potom i do paralize vegetativnih ganglija i skeletnih mišića. Nikotinski učinci se javljaju kasnije i kod težih otrovanja i očituju se fascikulacijama i grčenjem mišića, općom slabosti, hipertenzijom, tahikardijom i hiperglikemijom. Organofosforni pesticidi mogu imati i centralni učinak kada nakon stimuliranja, dolazi do depresije dijelova centralnog živčanog sustava (Bertić Stahuljak 1999; Kipčić 2010).

Ulaskom u organizam organofosforni spojevi uzrokuju ireverzibilnu inhibiciju acetilkolinesteraze, enzima odgovornog za hidrolizu acetilkolina u kolin i octenu kiselinu. Važan je za prijenos živčanih impulsa preko sinapsi u parasimpatičkom živčanom sustavu, neuromuskularnim spojevima i djelomično u simpatičkom i središnjem živčanom sustavu gdje imaju neurokognitivni učinak (Wason et al. 2012). Specifična kolinesteraza smještena je u živčanim ganglijskim sinapsama

neuromuskularnih struktura i u eritrocitima, a nespecifična kolinesteraza u plazmi i jetri. Enzim obavlja fosforilaciju, a time i inaktivaciju, i zaustavlja hidrolizu acetilkolina što dovodi do njegovog nakupljanja na perifernim ganglijskim i centralnim završecima i do koncentriranja u plazmi i intestinalnim tekućinama. U početku dolazi do hiperstimulacije, posebno parasimpatičkog živčanog sustava i neuromuskularnih sinapsi, a nakon čega slijedi blokiranje i zahvaćenih sinapsi (Bertić Stahuljak 1999; (Cigula & Žuškin 2001).

Blago otrovanje očituje se slabošću, glavoboljom, vrtoglavicom, umjerenom kontrakcijom bronhalnih mišića, pojačanom salivacijom, znojenjem, suženjem, bronhalnom hipersekrecijom, povećanim motilitetom i sekrecijom gastrointestinalnog puta. Aktivnost acetilkolinesteraze je smanjena za 60%, te do oporavka dolazi kroz 1-3 dana. Ukoliko je došlo do umjerenog stupnja otrovanja, dolazi do nagle opće slabosti, smetnji vida, parestezija, nesanice, nepravilnih kontrakcija mišića (posebno mimične muskulature), poremećene koordinacije ruku, glave i ostalih dijelova tijela, posebno nogu, povećano je uzbuđenje, povišen krvni tlak, javlja se bol u prsima i teškoće u disanju. Ovdje je aktivnost acetilkolinesteraze smanjena između 60-90%, a oporavak se očekuje kroz 1-2 tjedna.

Kod teških otrovanja nastaju nagla drhtavica, generalizirani grčevi, psihičke smetnje, intenzivna cijanoza, edem pluća, arefleksija, koma i smrt zbog asfiksije ili srčanog zatajenja. Aktivnost acetilkolinesteraze je smanjena od 90-100% (WHO, 2008; Kipčić 2010). Do zatajenja respiracije dolazi radi obilne bronhalne sekrecije i bronhokonstrikcije, paralize dijafragme i drugih respiratornih mišića te kljenuti centra za disanje. Enzim kolinesteraza se regenerira jako sporo te njegova učestala prekomjerna izloženost će pokazati kumulativni učinak. Aktivnost će se postupno smanjivati i već kod razine od 30% početne aktivnosti razvit će se slika otrovanja.

Procjena enzimatske aktivnosti i prognostičku vrijednost. Takvo presimptomatsko smanjenje kolinesteraze u serumu koristi se u kontroli ljudi koji rade sa organofosfornim spojevima kao objektivan znak prekomjerne apsorpcije otrova prije nego se razviju prvi znaci oštećenja živčanog sustava (Kipčić 2010).

Organofosforni pesticidi prolaze placentarnu barijeru i mogu se naći u amnionskoj tekućini i tkivu fetusa tokom ranog embrionalnog života. Također su dokazani u majčinu mlijeku, u mekoniju koji se počinje nakupljati u 16. tjednu i u urinu trudnica te služe kao dobar biomarker prenatalne izloženosti i fetusa i majke (WHO 2008; Spaan et al. 2014). Dojenje nije zabranjeno niti ograničeno radi kratkog vremena izlaganja pesticidima tokom trudnoće radi višestrukih koristi majčina mlijeka u dugom životnom vijeku čovjeka (Kožul & Romanović 2010). Za neke organofosforne insekticide postoje oznake da su karcinogeni (diklorvos, triklorfon), mutageni (metilparation, monokrotofos), teratogeni (paration, diazinon, fosmet) i embriotoksični (triklorfon, fention, demeton). Važno je napomenuti da su organofosforni insekticidi odgovorni za više smrtnih slučajeva nego bilo koja druga skupina spojeva te je iznimno važno pri uporabi slijediti upute o mjerama opreza i zaštite. Trajanje simptoma trovanja ovisi djelomično o stupnju reaktivacije inhibirane kolinesteraze i o mjeri uništenja i uklanjanja inhibitora iz tkiva.

Farmakološki antidot prilikom otrovanja je atropin, kompetitivni antagonist acetilkolinu koji se daje intravenozno ili intramuskularno svakih 30 minuta zbog brze razgradnje sve do pojave znakova atropinizacije (suha usta, koža, crvenilo lica, tahikardija, proširene zjenice). Koči muskarinski učinak, dok na nikotinski nedjeluje. Kao kemijski antidot se koriste oksimi koji uklanjaju i muskarinski i nikotinski učinak, dok na centralni ne djeluju. Kod pružanja prve pomoći unesrećenom, treba osigurati prohodnost dišnih putova i dati dovoljne količine kisika, dati antidot te obaviti

dekontaminaciju otrovanog (ukloniti ostatke otrova sa tijela, skinuti zahvaćenu odjeću, dobro isprati kožu i kosu šamponom i vodom te izazvati povraćanje ako je otrov unesen preko usta). Kod težih slučajeva otrovanja, obavezno primijeniti neki od aktivatora kolinesteraze (Bertić Stahuljak 1999; Kipčić 2010).

4.1.3. Karbamati

Karbamati su po svome djelovanju slični organofosfornim spojevima, ali su za razliku od njih reverzibilni inhibitori kolinesteraze. To su preparati karbaminske kiseline među kojima se najviše primjenjuju spojevi iz grupe N-metilnih derivata i ditiokarbamata. Neki od karbamata su: monometilkarbamati (sevin (1-naftilmetilkarbammat), karbaril, promekarb, merkapturon, karbofuran) i dimetilkarbamati (izolan, dimetan, dimetilan) (Bertić Stahuljak 1999; Kipčić 2010).

Kao insekticidi, pretežno se koriste u biljnoj zaštiti protiv štetočina u domaćinstvu; za zaštitu uskladištenih proizvoda; u veterinarstvu kao ektoparazitocidi; u humanoj medicini za liječenje ušljivosti vlasišta, za uništavanje stjenica, buha, muha i komaraca. U normalnim uvjetima ne pokazuju perzistentnost u okolišu i nisu biokumulativni. Glavni izvor unošenja u organizam i populaciju u cjelini je hrana. Način otrovanja je isti kao i kod organofosfornih pesticida. Bitna razlika je što se enzim kolinesteraza puno brže oporavlja nakon inhibicije karbamatima tj. karbamilirana kolinesteraza se brže spontano reaktivira od fosforilirane. Kod otrovanja javljaju se simptomi kao pojačano izlučivanje sline, pojačano znojenje, podrhtavanje mišića, grčevi i premorenost (Cigula & Žuškin 2001).

Karbamati izazivaju upozoravajuće simptome pri dozama koje su daleko manje od opasnih pa se izložene osobe mogu na vrijeme ukloniti iz

ugrožavajućeg okoliša. Potpuna metabolička razgradnja karbamata i njihova inaktivacija obavlja se oksidacijom. Čovjekov organizam oksidira karbamate u potpunosti (100%). Insekticidni karbamati ulaze u sva tkiva i prelaze posteljičnu i krvno-moždanu barijeru. Izlučuju se zajedno s metabolitima u mlijeku, jajima, te pretežno se izlučuju urinom. Kao biološki indikator izloženosti karbamatima je pojava 1-naftola u urinu.

Nakon prekida izloženosti, već nakon nekoliko sati (1-4 sata) spontano nestaju i znakovi trovanja. Kao i kod organofosfornih insekticida, kod karbamata djelotvoran antidot je atropin. Ne daju se sredstva za ponovnu reaktivaciju jer je inhibicija kolinesteraze reverzibilna (Kipčić 2010).

4.1.4. Piretrini i sintetski piretrini (piretroidi)

Početkom 20.-tog stoljeća Dalmacija je bila glavni proizvođač piretrina radi cvjetova biljke *Chrysanthemum cinerariaefolium* Visiani (*Pyrethrum cinerariaefolium*) – divlji buhač i *Chrysanthemum coccineum* koji rastu na njezinom području odakle su prenesene i na druge kontinente radi uzgoja. Piretrini su uljaste, viskozne tekućine ili praškovi koji su netopivi u vodi, ali se dobro otapaju u većini organskih otapala. Podliježu promjenama kao što su oksidacija, hidroliza i polimerizacija na zraku, svjetlosti i u vlažnoj okolini čime dolazi do gubitaka insekticidnih svojstava. Ekstrakcijom iz cvjetova buhača je izolirano 6 insekticidno aktivnih spojeva (piretrin I i II, cinerin I i II te jasmolin I i II). Najaktivniji među njima su sami piretrini. Osim prirodnih, postoje i sintetski piretrini koji su sintetski analozii derivati piretrina kojih ima oko 1000. Sintetski oblici su perzistentniji te u zaštiti biljaka uspješno zamjenjuju

druge pesticide kao što su klorirani insekticidi, karbamati i organofosfate (Kipčić 2010; Julien et al. 2008).

Danas se najviše koriste: aletrin, ciklebun, cipermetrin, deltametrin, permetrin i flucitrinat. Piretrini se upotrebljavaju kao ekto paraziti na ljudima i domaćim životinjama u borbi protiv stjenica, buha te u zaštiti hrane od insekata za koje su visoko toksični. Radi svoje fotosenzibilnosti, u zaštiti sobnog i vrtnog bilja uglavnom se koriste sintetski oblici. Najvažniji put unosa u općoj populaciji je putem tretirane hrane, posebno voća i povrća gdje je najzastupljeniji predstavnik permetrin (Pesticides 2008). Za čovjeka, njihova toksičnost je vrlo niska i otrovanja su rijetkost.

U organizam dospijevaju preko kože, inhalacijom ili ingestijom (ostataka pesticida iz masnog tkiva životinjskih namirnica). Piretrini i piretroidi su živčani otrovi koji uzrokuju poremećaj u prometu natrija na membrani živčanog vlakna te usporavaju brzinu repolarizacije membrane i usporavaju živčani podražaj (Julien et al. 2008).

Razlikujemo dva tipa otrovanja:

- I tip (T-sindrom)
- II tip otrovanja (CS-sindrom).

T-sindrom je dobio ime po tremorukojim se očituje uz nagli nastup agresivnosti, pojačanom osjetljivošću na vanjske podražaje i povišenom temperaturom. Njega uzrokuju: aletrin, cismetrin i permetrin. Naziv CS-sindroma potječe od koreoatetotičnih kretnji (*choreoatetosis*) i salivacijekojima je obilježen uz sniženu temperaturu. Uzrokovani su cipermetrinom i deltametrinom. Kod čovjeka uzrokuju reverzibilne promjene bez trajnih učinaka kao što su mutagenost, teratogenost ili karcinogenost. Ali pri otrovanju oralnim putem, potrebno je izazvati povraćanje i ispiranje želuca mlakom vodom ili aktivnim ugljenom (Macan et al. 2006).

4.2. Fungicidi

Fungicidi su velika skupina različitih spojeva koji se koriste protiv gljivičnih nametnika i oboljenja. Kroz povijest, gljivična oboljenja se javljaju u raznim razdobljima. Prvi puta zabilježena sredinom 19.-tog stoljeća tokom velike gladi u Irskoj izazvanom oboljenjem krumpira uzrokovanom gljivicom - krumpirovom plamenjačom (*Phytophthora infestans* de Bary). Krajem 19.-tog stoljeća u naše krajeve iz Amerike je stigla peronospora koja je napala vinovu lozu te dovela do sloma gospodarstva u krajevima koji su ovisili o proizvodnji vina i do iseljavanja velikog broja ljudi u prekomorske zemlje. Fungicidna sredstva najčešće su na bazi bakra, sumpora, organskih spojeva žive i ditiokarbamata (Bertić Stahuljak 1999; Pesticides 2008).

Prvo fungicidno sredstvo, mješavinu bakrenog sulfata (modre galice) i vapna – bordoška juha, primijenjeno je upravo za zaštitu vinove loze 1882.godine. Dobila je ime po francuskom gradu Bordeauxu u čijoj je okolini prvi put primijenjena. Kasnije se pokazala učinkovita i u borbi protiv krumpirove plemenjače. Sama bordoška juha značajna je i do današnjih dana iako je razvijen veliki broj različitih fungicidnih sredstava. U istraživanjima hrane na ostatke pesticida, najčešće se pronalaze pesticidi (Kipčić 2010).

Fungicidi se mogu podijeliti na organske i neorganske spojeve prema kemijskom sastavu. Prema djelovanju mogu se podijeliti na:

- preventivne (protektivne) koji uništavaju sporu prije ulaska u biljku,
- kurativne koji djeluju na gljivice nakon infekcije.

Fungicidi se dijele i na mnoge podskupine: amidni (prokloraz, benalaksil, triforin), antibiotski (griseofulvin, streptomycin, azoksistrobil) i anorganski (sumpor, bakreni spojevi, neorganski živini spojevi) fungicidi, benzimidazoli (benomil, karbendazim), dikarbokisimidi (kaptan, kaptafol, folpet), ditiokarbamati, morfolini (karbamorf, aldimorf), pirimidini (bupirimat, ciprodinil), dinitrofenoli (binapakril, dinokap), konazoli (imazalil, prokloraz) i neklasificirani fungicidi (furfural, metrafenon).

Ditiokarbamati su se pojavili kao prvi fungicidi kao zamjena za skuplje bakrene preparate 1930.godine. Prema kemijskoj strukturi su kelati karbaminskih kiselina s metalima: sadrže cink (ciram, propineb, cineb), mangan (maneb), mangan i cink (mankozeb) ili željezo (ferbam). Njihovi kristali su slabo topljivi u vodi i nestabilni su u prisutnosti vlage, svjetla i topline gdje se raspadaju do elementarnih dijelova.

Uglavnom djeluju kontaktno i protektivno te zajedno s još nekim fungicidima, najčešće su pronalazeni ostatci pesticida u hrani, posebno u voću. Netoksični su ili slabo toksični i trovanja ljudi nisu zabilježena, a nije poznata niti njihova letalna doza za čovjeka. Ipak, pri trovanju oralnim putem potrebno je isprati želudac i provoditi simptomatsku terapiju. Često se događa da radi nepažljive pripreme dođe do nadražuju kožu i sluznice pri izravnom kontaktu (Bertić Stahuljak 1999). Kod preosjetljivosti na ditiokarbamate, mogu dovesti do hemolitičke anemije. Kod izloženosti velikim dozama, dolazi do poremećaja živčanog sustava koji se očituje uznemirenošću i vrtoglavicom, a može nastati i smrt radi paralize disanja (Kipčić 2010).

4.3. Herbicidi

Za suzbijanje i uništavanje nepoželjnih biljnih vrsta radi zaštite uzgajanog bilja koriste se herbicidi. Od samih početaka organiziranog uzgoja biljaka pri proizvodnji hrane, suzbijanje korova stvara veliki problem radi uzrokovanih gubitaka i smanjenja prinosa te izravnog štetnog učinka korova u borbi sa korisnim biljkama za iskorištavanje hranjivih tvari i vode iz tla i svjetlosti. Čovjek se od davnina pokušava oduprijeti širenju korova okopavanjem, oranjem, plijevljenjem i nadopunjavanjem kemikalijama. Pesticidi se počinju proizvoditi početkom II. svjetskog rata i danas su jedna od najraznovrsnijih skupina pesticidačija je proizvodnja u stalnom porastu (Kipčić 2010).

Herbicidi se razlikuju po svojim fizikalno-kemijskim svojstvima i mehanizmima djelovanja na ciljani biljni svijet. Važna svojstva su hlapljivost i topljivost pesticida. Većina ih je slabo hlapiva i slabo topiva u vodi što im omogućava zadržavanje na tretiranim površinama i sposobnost njihove apsorpcije, pokretljivosti u biljci i tlu te perzistentnost i toksičnost. Velike koncentracije herbicida su pronađene u površinskim podzemnim vodama u blizini tretiranih površina u gradskim sredinama (Urban pesticides 2015).

Razlikujemo sistemske herbicide i herbicide s kontaktnim djelovanjem koji mogu biti neselektivni i selektivni djelujući samo na određene biljne vrste. Dijelev se u mnoge skupine: karboksilne kiseline (kloriralid, pikloram) i njihovi fenoksi (MCPA), triazini (atrazin, simazin), cikloheksandioni, fenil-pirazolini, imidazolinoni, sulfonil ureje (klorsulfuron), derivati ureje, triazolpirimidini, benzojeva kiselina, fenil karbamati, triazinoni, uracili, benzotiazoli, nitrili, triazoli, inhibitori sinteze aminokiselina i ostali.

Jedan od poznatih triazinih predstavnika je atrazin. Djeluje sistemski čime uzrokuje smrt biljke zaustavljajući joj fotosintezu za vlastitu prehranu. Radi njegove učestale uporabe u velikim dozama i na velikim površinama, došlo je do pojave rezistencije korova i njihovog akumuliranja u vodi i tlu te se zbog toga zabranjuje njegova primjena na nepoljoprivrednim površinama. Čovjek mu najčešće bude izložen konzumirajući tretiranu podzemnu vodu za piće i hranu kao što su kukuruz, suncokret i razna povrća. Podzemna voda najosjetljivija je na onečišćenje pesticidima radi dugog ostatnog vremena i minimalne biorazgradnje te može dovesti do raznih oboljenja (Gudelj et al. 2011).

Atrazin pripada malo otrovnim pesticidima i svrstan je u skupinu kao mogući humani karcinogen s ograničenim dokazima na eksperimentalnim životinjama. Ne postoje dokazi za uzrokovanje mutagenosti kod čovjeka. Može izazvati i alergijske reakcije (Kipčić 2010). Kod izlaganja, može doći do apsorpcije preko kože, dišnog i probavnog sustava te izazivanja mučnine, iritacije očiju i kože, vrtoglavice i nadražaja gornjeg dišnog sustava. Potencijalno opasni herbicidi proizvedeni su na bazi dinitro spojeva i kombinaciji pri primjeni s natrijevim i kalijevim cijanidom i njihovim razrjeđivanjem prilikom čega dođe do otrovanja. Terapija je simptomatska (Pesticides 2008).

5. Gradski okoliš, pesticidi i zdravlje

Navodeći sve korisne, nužne i poželjne učinke pesticida kao što su zaštita hrane tokom proizvodnje, sprječavanja širenja bolesti i pomoći koje pružaju u borbi sa raznim štetnicima, nesmiemo zaboraviti da se ipak radi o otrovima. To su tvari kojima se povezuju mogući rizici povezani s njihovim osobinama pesticida koji mogu uzrokovati štetne učinke na ljude i okoliš koji nisu bezopasni i trebalo bi ih svesti na najmanju moguću mjeru (How are pesticides regulated 2015). Danas se provode različite mjere pomoću kojih se uporaba kemijskih pesticida ograničava na najniže dozvoljene vrijednosti koje su neophodne da se razina štetočina drži na razini ispod koje ne izaziva ekonomski gubitak ili štetu. Također, pokušava se na ekološki prihvatljiv način pristupiti zaštiti okoliša i bilja integriranom zaštitom sa 4 različite metode: fizičkom kontrolom mrežama, kulturološko higijenskim mjerama, biološki korištenjem prirodnih neprijatelja i na kraju metodama kemijske kontrole primjenom pesticidnih sredstava (Kipčić 2010). Napori se ulažu kako bi se pronašle zamjenske tvari bez štetnog djelovanja na čovjeka i životinjsko zdravlje. U svrhu kontrole postojećih važećih propisa, organizira se višegodišnji program praćenja koji je obvezatan svim članicama Europske unije pa tako i Hrvatskoj, a koji je započeo 2007. godine za mnoge prehrambene namirnice. Unos hrane je samo jedan od putova izloženosti. Kod djece su pronađene vrijednosti mjerenih pesticida u većoj koncentraciji nego kod odraslih tako da je iznimno bitan i odabir hrane što i uolikoj količini se unosi (Magnér et al. 2015).

Zbog sve većeg korištenja pesticidnih pripravaka u svakodnevnom životu, u kućanstvu i prineposrednom izlaganju tretiranim zelenim površinama, svaku osobu koja dolazi u kontakt s njima treba detaljno informirati o njihovim toksičnim

osobinama, o mogućim opasnostima zbog neopreznog rukovanja pri apliciranju te o osobnim mjerama zaštite. (Bertić Stahuljak 1999; Cigula & Žuškin 2001).

Gradske pesticide, koji se još nazivaju i kozmetičkim pesticidima, možemo podijeliti prema ograničenju njihove dostupnosti:

1. razrijeđene i pripremljene za civilnu uporabu, dostupne u trgovinama
2. pesticide za komercijalnu uporabu namijenjene profesionalnim tvrtkama za uređivanje gradskih travnjaka, drveća, grmova i ostalih biljaka (What are urban pesticides 2015).

Zbog brige za zaštitu zdravlja pojedinaca, osobama koje se izložene trebaju biti na raspolaganju: zaštitna sredstva (odijela, obuća, rukavice, naočale i kape), uvjeti za pranje ruku i obavezno osobnoj higijeni prilikom uzimanja hrane, napitaka i pušenja kao glavnog puta unosa pesticida u organizam. Radi raznovrsnih utjecaja na zdravlje prilikom izloženosti pesticidima, važni su preventivni i periodični zdravstveni pregledi (svakih 12 mjeseci) radi utvrđivanja ranih promjena i pravovremenog pružanja prve pomoći i liječenja. Osobama koje imaju bolesti središnjeg, perifernog živčanog sustava, endokrinog, respiratornog, krvi i krvotvornog sustava, strogo je zabranjen rad s pesticidima (Bertić Stahuljak 1999; Cigula & Žuškin 2001). Zelene površine u gradskim sredinama omogućavaju stanovništvu vođenje zdravog života, povećavaju mogućnost tjelesne aktivnosti, pridonose bioraznolikosti i biljnog i životinjskog svijeta, umanjuju globalno zatopljenje i smanjuju buku (What are urban pesticides 2015).

6. Zaključak

Pesticidi su donijeli neprocjenjivu dobrobit u svrhu preživljavanja, prehrane i održavanja rastućeg broja svjetskog stanovništva, te u kontroli različitih bolesti tj. uzročnika bolesti, ali nesmiijemo zaboraviti i na njihov nepovoljan utjecaj na okoliš u kojem se primjenjuju, kao i na živi svijet koji se u tom okolišu nastanjuje - utjecaj na samoga čovjeka. Suvremeni način života je doveo do svakodnevne izloženosti pesticidima gradskog čovjeka: prilikom obavljanja kućnih pospremanja/čišćenja, prehrani, šetnji u najbližem okolišu, brizi za svoje zdravlje i osobnoj higijeni, brizi za zdravlje kućnih ljubimaca, njezi kućnog ukrasnog, vrtnog, te pri njezi biljaka u gradskim parkovima. Ta svakodnevna izloženost za neke osobe predstavlja i izloženost na radnom mjestu, a ne samo u općem okolišu. Upravo stoga važno je pronaći ravnotežu u korištenju pesticida. Njihova uporaba bi uvijek trebala imati veću dobrobit nego izlaganje riziku. Također, moramo razmišljati i o budućim generacijama koji ostaju iza nas, a kojima nekontroliranom uporabom pesticida narušavamo i ugrožavamo prirodni okoliš.

7.Zahvale

Zahvaljujem se mentorici, doc.dr.sc. Iskri Alexandri Noli, na susretljivosti i pomoći koju mi je pružila pri izradi diplomskog rada.

Zahvala mojoj obitelji koji su mi bili podrška tokom svih godina studiranja.

Posebna zahvala mojoj majci, kojoj posvećujem ovaj diplomski rad, što mi je omogućila studiranje i na njezinoj neizmjerenoj vjeri u moj uspjeh.

8. Literatura

1. Bertić Stahuljak D (1999) Profesionalna otrovanja pesticidima. Bertić Stahuljak D, Žuškin E, Valić F, Mustajbegović J U: Medicina rada. Zagreb Medicinska naklada, str.65
2. Biopesticidi (2015) <http://jelena-suran.com/seminari/BIOPESTICIDI.pdf> Accessed 26.05.2015.
3. Cigula M, Žuškin E (2001) Zdravstveno značenje pesticida. Valić F, Bertić Stahuljak D, Brumen V et al, ur. U: Zdravstvena ekologija. Zagreb: Medicinska naklada, str.66
4. Endokrini disruptori (2015) <http://hrvatski-fokus.hr/index.php/znanost/6991-supstancije-koje-mijenjaju-nas-endokrini-sustav>. Accessed 27.05.2015.
5. Gudelj I, Runko Luttenberg L, Šiljeg M, Senta Marić A (2011) Water and health: Current Issues on European Level and Need For Sustainable Water Resources Managment. The Holistic Aproach to Environment 1(3):121 – 127.
6. How are pesticides regulated (2015) <http://croplife.ca/urban-pesticides/how-are-pesticides-regulated>. Accessed 13.05.2015.
7. Julien R, Adamkiewicz G, Levy JI, Bennett D, Nishoka M, Spengler JD (2008) Pesticide loadings of select organophosphate and pyreteroid pesticides in urban public housing. J Expo Sci Environ Epidemiol 18(2):167-174.
8. Kipčić D (2010)Pesticidi. Šarkanj B, Kipčić D, VasićRički Đ et al, ur. U: Kemijske i fizikalne opasnosti u hrani. Osijek: Hrvatska agencija za hranu, str.83.
9. Knežević Z, Serdar M (2011) Risk assessment of human exposure to pesticides in food. Arh Hig Rada Toksikol 62:269-278.

10. Kožul D, Herceg Romanović S (2010) PCBs And OCPs in Air, Pine Needles And Human Milk. *Arh Hig Rada Toksikol* 61:339 – 356.
11. Lu C, Kendan G, Fisker-Andersen J, Kissel JC, Fenske RA (2004) Multipathway organophosphorus pesticide exposure of preschool children living in agricultural and nonagricultural communities. *Environ Res* 96(3):283-289.
12. Macan J et al (2006) Health effects of pyretrins and pyrethroids. *Arh Hig rada Toksikol* 57:237-243.
13. Magnér J, Wallberg P, Sandberg J, Palm Cousins A: Human Exposure To Pesticides From Food, IVL Report U 5080, A pilot study (2015)
14. Malaj E, von der Ohe PC, Grote M, Kühne R, Mondy CP, Usseqlio-Polatera P, Brack W, Schäfer RB (2014) Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystem on the continental scale. *Proc Natl Acad Sci USA* 111(26):9549-9554.
15. Marjanović-Rajčić M, Senta A (2008) Klorirani ugljikovodici u vodi Grada Zagreba. *Kem. Ind.* 57 1:1-7.
16. Pesticides (2008) <http://who.int/ceh/capacity/Pesticides.pdf>. Accessed 01.05.2015.
17. Pesticides (2015) <http://en.wikipedia.org/wiki/Pesticide>. Accessed 23.05.2015.
18. Pesticides in indoor air of homes (2011) http://npic.orst.edu/factsheets/air_gen.pdf Accessed 26.05.2015.
19. Smith-Baker C, Saleh MA (2011) Hair as a marker for pesticides exposure. *J Environ Sci Health B.* 46(7):648-653.
20. Spaan S, Pronk A, Koch HM, Jusko TA, Jaddoe VW, Shaw PA, Tiemeier HM, Hofman A, Pierik FH and Longnecker MP (2014) Reliability of concentrations

of organophosphate pesticide metabolites in serial urine specimen from pregnancy in the Generation R Study. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 25:286-294.

21. Urban pesticides (2015) <http://croplife.ca/urban-pesticides>

Accessed 19.03.2015.

22. Racke KD (1993) Urban pest control scenarios and chemicals. Racke et al,ur.

U: Pesticides in urban environments. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC.

23. Wason SC, Smith TJ, Perry MJ, Levy JI (2012) Using physiologically-based pharmacokinetic models to incorporate chemical and non-chemical stressors into cumulative risk assessment, a case study of pesticide exposures. *Int J Environ Res Public health* 9(5):1971-1983.

24. What are urban pesticides (2015) <http://croplife.ca/urban-pesticides/what-are-urban-pesticides>. Accessed 13.05.2015.

25. WHO (2010)

http://who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_2009.pdf?ua=1. Accessed 26.05.2015.

26. Zaštita okoliša (2015)

http://loomen.carnet.hr/pluginfile.php/267487/mod_resource/content/2/2013_SKRIPTA_ZAŠTITA_OKOLIŠA.pdf. Accessed 01.05.2015.

9. Životopis

Anita Galijot je studentica šeste godine medicinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Rođena je 11.svibnja 1985.godine u Zagrebu gdje pohađa osnovnu školu Antuna Branka Šimića od 1992. do 2000.godine. Prirodoslovno-matematičku XV.gimnaziju u Zagrebu upisala je 2000., a maturirala 2004.godine. Od 2004.godine studira na Medicinskom fakultetu u Zagrebu. Do 2013.godine je aktivno igrala nogomet od čega 2 godine kao voditelj ženske nogometne sekcije Medicinskog fakulteta. Pleše u KUD-u Dinara Zagreb.